

İzonitrosoasetofenon Molekülünün Titreşimlerinin Analizi*

Zahide TOSUN**, Ayhan ÖZMEN

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Konya

Özet: Bu çalışmada izonitrosoasetofenon molekülünün deneysel olarak ölçülen titreşim frekansları ile teorik olarak hesaplanmış titreşim frekanslarının uyumu incelenmiştir. Molekülün geometri optimizasyonu ve titreşim frekansı hesaplamaları *ab initio* metotları kullanılarak yapılmıştır. Teorik hesaplamalarda DFT-B3LYP metoduyla 6-311++G(d,p) ve 6-31G(d) baz setleri, HF metoduyla 6-31G(d) baz seti kullanılmıştır. Hesaplanmış titreşim frekansları kaynak [1,12] den alınan düzeltme çarpanlarıyla yeniden düzenlenmiştir. Düzenlenen frekansların deneyle daha iyi uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Aynı zamanda bu çalışmada kullanılan metot ve baz setlerinin performansı da incelenmiş, DFT-B3LYP metoduyla kullanılan 6-311++G(d,p) baz setinin titreşim frekansı hesabında en iyi performansı sergilediği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Titreşim Spektroskopisi, Frekans hesaplamaları, *ab initio* metotları

Vibrational Analysis of Isonitrosoacetophenone Molecule

Abstract: In this study, the agreement between the experimental and calculated vibrational frequencies of isonitrosoacetophenone was investigated. The geometrical optimization and vibrational frequency calculations of the molecule were carried out by using *ab initio* methods. 6-31G(d) and 6-311++G(d,p) basis sets were used with DFT-B3LYP method and 6-31 G(d) basis set was used with HF method for theoretical calculations. Calculated vibrational frequencies were scaled with scale factors obtained from ref.[1,12]. It was found that scaled vibrational frequencies are in good agreement with the experimental data. And also the performance of the methods and basis sets, which were used in this study, was investigated. It was found that DFT-B3LYP method with 6-311++G(d,p) basis set is the most successful procedure for frequency calculations.

Key Words: Vibrational spectroscopy, Frequency calculations, *ab initio* methods

Giriş

Titreşim(IR) spektroskopisi moleküldeki birçok fonksiyonel grubun tespitinde kullanılan önemli bir spektroskopi çeşididir. Bazı moleküllerin bilinen karakteristik titreşim frekansları yardımıyla moleküllerin titreşim spektrumlarından molekülü oluşturan atomlar arasındaki bağ yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Moleküllerin titreşim frekanslarını dolayısıyla titreşim spektrumlarını teorik olarak hesaplamak da mümkündür [1-10].

İzonitrosoasetofenon $C_8H_7NO_2$ molekül formülüne sahip bir oksim bileşiğidir. Oksimler aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot çift bağı taşıyan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin ve metal komplekslerinin, endüstriyel alanda, tıp alanında, biyoorganik sistemlerde ve katalizlerde uygulamaları mevcuttur [11]. İzonitrosoasetofenon molekülünün çeşitli metallerle oluşturduğu komplekslerin ve türevlerinin yapısını aydınlatmak amacıyla deneysel IR spektrumları incelenmiştir [13-15]. Bu çalışmada ise izonitrosoasetofenon molekülünün deneysel olarak ölçülen titreşim frekansları ile çeşitli *ab initio* metotları kullanılarak hesaplanmış ve düzeltme çarpanları kullanılarak yeniden düzenlenmiş

* Bu makale, Yüksek Lisans tezinin bir parçasıdır.

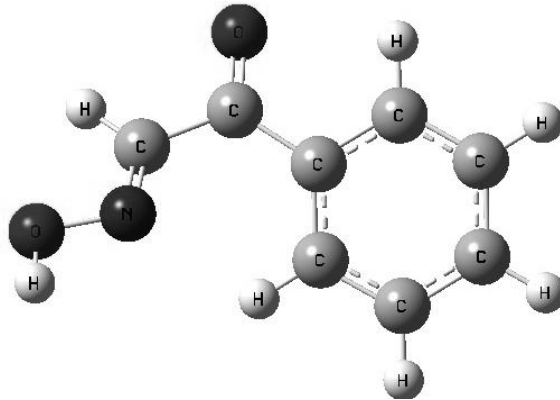
** zahidetsn@selcuk.edu.tr

titreşim frekansları karşılaştırılmıştır. Sonuçta düzenlenmiş titreşim frekanslarının deneyle daha iyi uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan numunenin deneysel titreşim spektrumu S.Ü. Fen Fakültesi, Kimya Bölümünde kurulu bulunan 4 cm^{-1} spektral çözünürlüğe sahip Perkin - Elmer Spektrum 100 FT-IR spektrometresinden alınmıştır. Numunenin önce nemi alınmış ve KBr kullanılarak çözünmüştür. Ardından disk haline getirilen numunenin $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında titreşim spektrumu alınmıştır.

Moleküllerin titreşim frekansları hesaplanmadan önce molekülün kararlı halindeki atomların dizilişi bilinmelidir. Bunun için frekans hesaplamalarından önce moleküllerin geometri optimizasyonu yapılmalıdır. Geometri optimizasyonu da dahil olmak üzere izonitrosoasetofenon molekülünün titreşim frekansı hesaplamalarında *ab initio* metotlarından olan DFT (Density Functional Theory) ve HF (Hartree-Fock) metotları kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar Gaussian 03 programı kullanılarak yapılmıştır. HF metodu elektron korelasyonunu içermeyen bir metottur ve frekans hesabında 6-31G(d) baz setiyle kullanıldığında iyi sonuçlar verir [11]. HF metodunda baz setindeki hassasiyetin artırılması frekanslara büyük bir düzeltme getirmez. Bu nedenle bu metotla 6-31G(d) baz setinin kullanılması yeterli görülmüştür. DFT metodu frekans hesabında deneyle en iyi uyum veren metottur ve hesaplamalarda HF metoduyla karşılaştırma yapılabilmesi için bu metot 6-31G(d) baz setiyle kullanılmıştır. Baz setinde hassasiyetin artırılmasının hesaplanan titreşim frekanslarının üzerindeki etkisini incelemek için bu metot 6-311++G(d,p) baz setiyle de kullanılmıştır. Teorik olarak hesaplanan frekanslar deneysel olarak ölçülen frekanslardan daha büyük çıkmaktadır. Bunun en temel nedenleri teorik hesaplamalarda kullanılan baz setinin sonlu oluşu ve titreşim hareketlerindeki anharmoniklik etkisinin göz ardı edilmesidir. Dolayısıyla hesaplanan frekansları deneysel olarak ölçülen frekanslarla uyuşturmak için düzeltme çarpanları kullanılır. Bu çalışmada hesaplanan titreşim frekansları kaynak [1,12] den alınan düzeltme çarpanlarıyla yeniden düzenlenmiştir. Ayrıca düzenlenen frekanslar ile deneysel olarak ölçülen frekanslar arasındaki farklar alınarak bu farkların karelerinin toplamı hesaplama yapılan frekans sayısına bölünmüş ve karekökü alınarak ortalama karekök hataları (rms) hesaplanmıştır. Bu değerler vasıtasıyla kullanılan metotların performansı karşılaştırılmıştır. İzonitrosoasetofenon molekülünün geometrik yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir. Bu molekülün DFT-B3LYP/6-311++G(d) ile hesaplanmış frekansları ve molekülün bu frekanslardaki titreşim hareketleri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1. İzonitrosoasetofenon molekülünün geometrik yapısı

Tablo 1. İzonitrosoaseofenon molekülünün deneysel olarak ölçülen frekansları ve DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslarına karşılık gelen titreşim hareketleri

i	$\bar{\nu}_i^a$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_i^b$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_i^c$ (cm^{-1})	Titreşim Hareketleri ^d
1		37	36	$\tau(\text{CCCO})$
2		108	105	$\tau(\text{OCCH})$
3		116	113	$\gamma_{halka} + \delta(\text{CCC})$
4		152	147	$\gamma(\text{CC}) + \gamma_{halka}$
5		231	224	$\gamma(\text{CC}) + \gamma_{halka} + \delta(\text{CCC})$
6		254	246	$\gamma(\text{CN}) + \delta(\text{CCC})$
7		358	347	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CNO}) + \delta_{halka}$
8		401	389	$\delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CNO})$
9		412	400	γ_{halka}
10		453	439	γ_{halka}
11	477	471	457	$\gamma_{halka} + \gamma(\text{OH})$
12	538	572	555	$\delta_{halka} + \delta(\text{CCC}) + \delta(\text{NCH})$
13	622	632	613	$\nu_{halka} + \delta(\text{CCH})$
14	667	664	644	$\delta_{halka} + \delta(\text{CCH}) + \delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CNO})$
15		696	675	$\gamma_{halka} + \gamma(\text{CC}) +$
16	686	709	688	$\gamma(\text{CH})$
17	697	772	749	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{CC}) + \delta_{halka} + \delta(\text{CCH})$
18	789	808	784	$\gamma(\text{CH}) + \gamma(\text{CC})$
19		860	834	$\gamma(\text{CH})$
20		953	924	$\gamma(\text{CH})$
21	867	973	944	$\gamma(\text{CH})$
22	919	996	966	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{NO})$
23	986	998	968	$\gamma(\text{CH}) + \nu(\text{NO})$
24		1011	981	$\gamma(\text{CH})$
25		1017	986	$\delta_{halka} + \nu_{halka}$
26	1015	1046	1015	$\delta_{halka} + \nu_{halka} + \delta(\text{CCH})$
27	1028	1093	1060	$\delta_{halka} + \nu_{halka} + \delta(\text{CCH}) + \nu(\text{CC})$
28	1096	1110	1077	$\delta(\text{CCH}) + \nu_{halka}$
29		1184	1148	$\delta(\text{CCH})$
30	1156	1205	1169	$\delta(\text{CCH})$
31	1239	1275	1237	$\delta(\text{NCH}) + \delta(\text{NOH})$
32	1297	1297	1258	$\delta(\text{CCH}) + \nu(\text{CC}) + \delta_{halka} + \nu_{halka}$
33		1335	1295	$\delta(\text{CCH}) + \nu_{halka}$
34		1355	1314	$\delta(\text{CCH}) + \nu_{halka}$
35	1334	1422	1379	$\delta(\text{NCH}) + \delta(\text{NOH})$
36	1463	1477	1433	$\delta(\text{CCH}) + \nu_{halka}$
37	1497	1521	1475	$\delta(\text{CCH}) + \nu_{halka}$

Tablo 1'in devamı

i	$\bar{\nu}_i^a$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_i^b$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_i^c$ (cm^{-1})	Titreşim Hareketleri ^d
38	1577	1616	1568	$\delta(CCH) + \nu_{halka}$
39	1593	1637	1588	$\delta(CCH) + \nu_{halka}$
40	1677	1682	1632	$\nu(CN) + \delta(NOH) + \nu(CC)$ + $\delta(CCH)$
41	1757	1708	1657	$\nu(CO) + \nu_{halka} + \delta(CCH)$
42	2973	3123	3029	$\nu(CH)$
43		3165	3070	$\nu(CH)$
44		3177	3082	$\nu(CH)$
45		3188	3092	$\nu(CH)$
46		3201	3105	$\nu(CH)$
47		3223	3126	$\nu(CH)$
48	3719	3815	3701	$\nu(OH)$

Gösterim: ν , simetrik gerilme; γ , düzlem dışı bükülme; τ , bükülme; δ , düzlemde makaslama hareketi; γ , düzlem dışı sallanma hareketi, ^a Deneysel olarak ölçülmüş frekanslar, ^b DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış frekanslar, ^c DFT-B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplanmış ve 0,97 ile düzenlenmiş frekanslar, ^d Titreşim hareketlerinin sembolik gösterimleri

Tablo 2 ve Tablo 3'de molekülün tüm metot ve baz setleriyle hesaplanan titreşim frekansları, bu frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapmaları ve ortalama karekök hataları (rms) verilmiştir. Oksimlerin IR spektrumunda C=N grubunun absorpsiyonu 1700-1500 cm^{-1} civarında, çift bağa komşu N-O gerilme absorpsiyonu ise 970-925 cm^{-1} civarında gözlenmektedir [16]. Bizim spektrumumuzda N-O gerilme absorpsiyonu 986 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bu değerler teorik olarak hesaplanan spektrumda 968 cm^{-1} , 984 cm^{-1} ve 1007 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1239 cm^{-1} 'de gözlenen NOH makaslama titreşimi 1237 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} ve 1266 cm^{-1} 'de; 1677 cm^{-1} de görülen C=N gerilme titreşimi ise teorik olarak hesaplanmış frekanslarda 1632 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} ve 1729 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca aromatik bileşiklerde genellikle 1430 cm^{-1} ile 1650 cm^{-1} aralığında gözlenen C=C gerilme absorpsiyonları [16] spektrumumuzda 1463-1593 cm^{-1} 'de gözlenirken hesaplanan spektrumda bu değerler 1433-1588 cm^{-1} , 1437-1594 cm^{-1} ve 1444-1618 cm^{-1} aralığındadır. 1757 cm^{-1} 'deki C=O gerilme titreşimi 1657 cm^{-1} , 1665 cm^{-1} ve 1767 cm^{-1} 'deki; 2973 cm^{-1} 'deki alifatik C-H gerilme titreşimi 3029 cm^{-1} , 3034 cm^{-1} ve 3011 cm^{-1} 'deki hesaplanmış frekanslara karşılık gelmiştir

Tablo 2. İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen DFT-B3LYP/6-311++ G(d,p) ve DFT-B3LYP/ 6-31G(d) metod ve baz setleriyle hesaplanmış frekansları ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması.

	Deneysel Frekanslar(cm^{-1})	DFT-B3LYP/ 6- 311++ G(d,p)	0,97 ile düzenlenmiş	$\bar{\nu}_{düzen} - \bar{\nu}_{deney}$	rms	Deneysel Frekanslar(cm^{-1})	DFT-B3LYP/ 6-31 G(d)	0,97 ile düzenlenmiş	$\bar{\nu}_{düzen} - \bar{\nu}_{deney}$	rms
1		37	36		37,19		29	28		42,74
2		108	105				108	104		
3		116	113				128	123		
4		152	147				152	146		
5		231	224				232	223		
6		254	246				252	242		
7		358	347				359	345		
8		401	389				409	393		
9		412	400				415	399		
10		453	439				453	436		
11	477	471	457	-20		477	474	456	-21	
12	538	572	555	17		538	572	550	12	
13	622	632	613	-9		622	633	609	-13	
14	667	664	644	-23		667	666	640	-27	
15		696	675				694	667		
16	686	709	688	2		686	712	685	-1	
17	697	772	749	52		697	776	746	49	
18	789	808	784	-5		789	808	777	-12	
19		860	834				866	833		
20		953	924				955	918		
21	867	973	944	77		867	976	938	71	
22	919	996	966	47		919	986	948	29	
23	986	998	968	-18			1009	970		
24		1011	981				1020	981		
25		1017	986			986	1024	984	-2	
26	1015	1046	1015	0		1015	1055	1014	-1	
27	1028	1093	1060	32		1028	1100	1058	30	
28	1096	1110	1077	-19		1096	1118	1075	-21	
29		1184	1148				1195	1149		
30	1156	1205	1169	13		1156	1216	1169	13	
31	1239	1275	1237	-2		1239	1295	1245	6	
32	1297	1297	1258	-39		1297	1314	1263	-34	
33		1335	1295				1351	1299		
34		1355	1314				1369	1316		

Tablo 2'nin devamı

i	Deneysel Frekanslar(cm^{-1})	DFT-B3LYP/ 6- 311++ G(d,p)	0,97 ile düzenlenmiş	$\bar{\nu}_{düzen} - \bar{\nu}_{deney}$	rms	Deneysel Frekanslar(cm^{-1})	DFT-B3LYP/ 6-31 G(d)	0,97 ile düzenlenmiş	$\bar{\nu}_{düzen} - \bar{\nu}_{deney}$	rms
35	1334	1422	1379	45		1334	1449	1393	59	
36	1463	1477	1433	-30		1463	1495	1437	-26	42,74
38	1577	1616	1568	-9		1577	1635	1572	-5	
39	1593	1637	1588	-5		1593	1658	1594	1	
40	1677	1682	1632	-45		1677	1701	1635	-42	
41	1757	1708	1657	-100		1757	1732	1665	-92	
42	2973	3123	3029	56		2973	3156	3034	61	
43		3165	3070				3186	3063		
44		3177	3082				3197	3074		
45		3188	3092				3209	3085		
46		3201	3105				3229			
47		3223	3126				3253	3127		
48	3719	3815	3701	-18		3719	3742	3598	-121	

Tablo 3. İzonitrosoasetofenon molekülünün deneysel titreşim frekanslarına karşılık gelen HF/6-31G(d) metot ve baz setiyle hesaplanmış frekanslar ve hesaplanan frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması

i	Deneysel Frekanslar (cm^{-1})	HF 6-31G(d)	0,8953 ile düzenlenmiş	$\bar{\nu}_{düzen} - \bar{\nu}_{deney}$	rms
1		44	39		43,06
2		113	101		
3		124	111		
4		170	152		
5		250	224		
6		283	253		
7		386	346		
8		434	389		
9	477	443	397	-80	
10		455	407		
11		507	454		
12	538	617	552	14	
13	622	677	606	-16	
14	667	715	640	-27	
15		754	675		
16	686	783	701	15	
17	697	832	745	48	
18	789	888	795	6	
19		961	860		
20		1068	956		
21	867	1089	975	108	
22		1092	978		
23	919	1113	996	77	
24	986	1125	1007	-21	
25		1135	1016		
26	1015	1172	1049	34	
27	1028	1185	1061	33	
28	1096	1192	1067	-29	
29		1231	1102		
30	1156	1305	1168	12	
31		1347	1206		
32	1239	1414	1266	27	
33	1297	1426	1277	-20	
34		1476	1321		
35	1334	1585	1419	85	
36	1463	1613	1444	-19	
37	1497	1669	1494	-3	
38	1577	1781	1595	18	
39	1593	1807	1618	25	
40	1677	1931	1729	52	
41	1757	1974	1767	10	
42		3361	3009		
43	2973	3363	3011	38	
44		3375	3022		
45		3387	3032		
46		3411	3054		
47		3429	3070		
48	3719	4118	3687	-32	

Sonuçlar ve Tartışma

Metot ve baz setlerinin performansını incelemek amacıyla düzenlenmiş frekansların deneysel olarak ölçülen frekanslardan sapması hesaplanmış ve bu sapmaların ortalama karekök hataları (rms) bulunmuştur. İzonitrosoasetofenon molekülü için DFT-B3LYP metoduyla kullanılan 6-311++G(d,p) baz setinin frekans hesabında en iyi performansı sergilediği görülmüştür. İzonitrosoasetofenon molekülünün titreşim frekansı hesaplamalarında 6-31G(d) baz setiyle kullanılan DFT metodunun HF metodundan kullanılan daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur. Bunun nedeni HF metodunun elektron korelasyon etkilerini içermemesidir.

Kaynaklar

- [1] Akalın, E., Yılmaz, A., Akyüz, S., **Vibrational Analysis of Isonicotinamide**, J. Mol. Struct., 744-747, 881-886 (2005)
- [2] Bolukbasi, O., Akyuz, S., **Computational Vibrational Study on Coordinated Nicotinamide**, J. Mol. Struct., 744-747, 961-971 (2005)
- [3] Dimitrova, Y., Tsenov, J.A., **Ab initio and DFT studies of the structure, stability and vibrational spectrum of the hydrogen-bonded (CH₃)₂O...HONO₂ complex**, J. Mol. Struct. (Theochem), 683, 65-70 (2004)
- [4] Dimitrova, Y., **Theoretical study of the structures, stability and vibrational spectra of the nitrous acid complexes with CH₄**, Spectrochim. Acta Part A, 60, 2163-2170 (2004)
- [5] Pulay, P., Fogarasi, G., Zhou, X., Taylor, P.W., **Ab initio prediction of vibrational spectra: A database approach**, Vib. Spectrosc., 1, 159-165 (1990)
- [6] Kalıncsak, F., Pongor, G., **An experimental and theoretical study of vibrational spectra of picolinamide, nicotinamide, and isonicotinamide**, Spectrochim. Acta Part A, 58, 99-1011 (2002)
- [7] Ozel, A.E., and Akyuz, S., **Vibrational Assignment, ab-initio Calculation and Normal Coordinate Analysis of 2,2'-Biquinoline**, J. Struct. Chem., 46, 1077-1081 (2005)
- [8] Krishnakumar, V., Surumbarkuzhali, N., **Analysis of structure and vibrational spectra of 2,5-dihydroxybenzoic acid based on density functional theory calculations**, J. Raman Spectrosc., 41, 473-478 (2009)
- [9] Ferreira, G. B., Hollauer, E., Comerlato, N. M., Wardell, J.L., **An experimental and theoretical vibrational spectroscopic study of [AsPh₄]₂[Sn(dmit)₃].Me₂CO**, Spectrochim Acta, Part A, 62, 681-689 (2005)
- [10] Kuznetsov, M. L., Dement'ev, A. I., Nazarov, A. A. **Theoretical analysis of the vibrational spectra and the nature of the coordination bond of platinum nitrile complexes**, Russ. J. Inorg. Chem., 50, 731-739 (2005)
- [11] Singh, R.B., Garg, B.S., Singh, R.P., **Oximes as Spectrophotometric Reagents-A Review**, Tetrahedron, 26, 425-44 (1979)
- [12] Scott, A.P., Radom, L., **Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors**, J. Phys. Chem., 100, 16502-16513 (1996)
- [13] Thakkar, N.V., Haldar, B.C., **Magnetic and spectral studies of complexes of isonitrosoacetophenone (HINAP) with Ni(II), Pd(II) and Pt(II)**, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 843-849 (1980)
- [14] Güp, R., Koç, Z., **Synthesis and investigation extraction properties of 4-methylacetophenone, 4-chloroacetophenone and isonitrosoacetophenone 4-aminobenzoylhydrazones**, S.Ü. Fen Fak. Fen Dergisi, 23, 15-19 (2004)
- [15] Güp, R., Giziroğlu, E., **Metal complexes and solvent extraction properties isonitrosoacetophenone 2-aminobenzoylhydrazone**, Spectrochim. Acta Part A, 65, 719-726 (2006)
- [16] Bilgiçataç, H.N., **Glioksim veya Aminoglioksim Türevlerinin Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi**, Doktora Tezi, U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa (2006)